

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-061964

(43)Date of publication of application : 07.03.1995

(51)Int.Cl.

C07C381/12

C08F 2/50

C08F 16/12

C08F 16/32

C08G 59/68

C09D 5/00

(21)Application number : 06-154346

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.1994

(72)Inventor : ABE TETSUYA  
ISHII KAZUHIKO  
YOKOSHIMA MINORU

(30)Priority

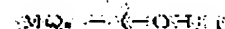
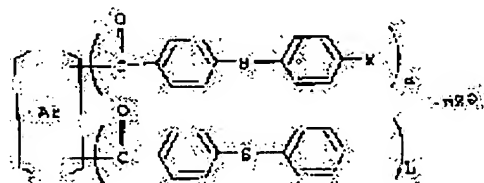
Priority number : 05170853 Priority date : 18.06.1993 Priority country : JP

(54) NEW ONIUM SALT, PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR, ENERGY RAY CURING COMPOSITION CONTAINING THE SAME INITIATOR AND ITS CURED MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new onium salt composed of a specified benzoylaryl compound, excellent in transparency, curing properties and compatibility, low in smells, capable of forming a cured film excellent in gloss and adhesion and useful, e.g. as a photopolymerization initiator for an energy ray curing composition.

CONSTITUTION: A new onium salt represented by formula I [Ar is a univalent to tetravalent aromatic group; X is a (substituted) bisphenylsulfonyl; (a) is 1 to 4; (b) is 0 or 1 to 3; (a)+(b) is 1 to 4; (n) is 1 to 4; Z is a halide compound expressed by formula II [M is B, P, As or Sb; Q is a halogen; (m) is 3 to 6; L is 0 or 1; (m)+L is 4 to 6]]. This compound can be synthesized by reacting an aromatic carboxylic acid compound with a diphenyl sulfide compound in a reaction solvent prepared by dissolving phosphoric anhydride in an alkylsulfonic acid. It is useful as a photopolymerization initiator for an energy ray curing composition, excellent in compatibility, transparency and curing properties, low in smells and capable of forming a cured material excellent in gloss and adhesion.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-61964

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 381/12		7106-4H		
C 0 8 F 2/50	MDN			
16/12	MKX			
16/32	MLA			
C 0 8 G 59/68	NKL			

審査請求 未請求 請求項の数22 F D (全 23 頁) 最終頁に続く

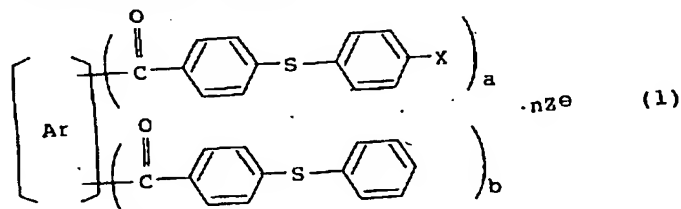
(21) 出願番号	特願平6-154346	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)6月14日	(72) 発明者	安倍 哲也 埼玉県与野市上落合1039
(31) 優先権主張番号	特願平5-170853	(72) 発明者	石井 一彦 埼玉県与野市上落合1039
(32) 優先日	平5(1993)6月18日	(72) 発明者	横島 実 茨城県取手市井野2291
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 新規オニウム塩、光重合開始剤、これを含有するエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【化1】

【構成】 本発明は下記式(1)で示されるオニウム塩、



(式中Arは1~4個の芳香族基、Xは置換基を有していてもよいビスフェニルスルホニオ基、aは1~4、bは0または1~3、a+bは1~4、nは1~4、Zは式(3)



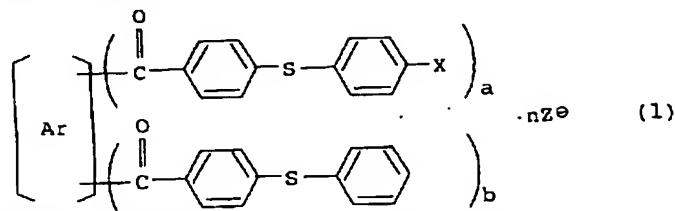
Mはホウ素原子、リン原子、ヒ素原子またはアンチモン原子、Qはハロゲン原子、mは3~6、Lは0又は1、m+Lは4~6である)で示されるハロゲン化物を表

す。)それを有効成分とする光重合開始剤、それを含有するエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【効果】 本発明による組成物は相溶性に優れ、透明で硬化性に優れ、硬化塗膜の光沢が良好で、硬化塗膜の臭気小さく、それを硬化させることにより優れた物性の硬化物を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

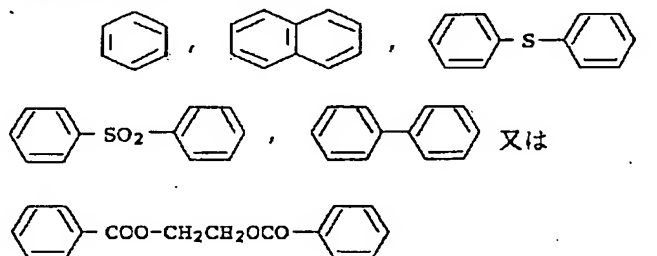
【請求項1】下記式(1)で示されるオニウム塩



(式中Arは1~4価の芳香族基、Xは置換基を有していてもよいビスフェニルスルホニオ基、aは1~4、bは0または1~3、a+bは1~4、nは1~4、Zは式(3)

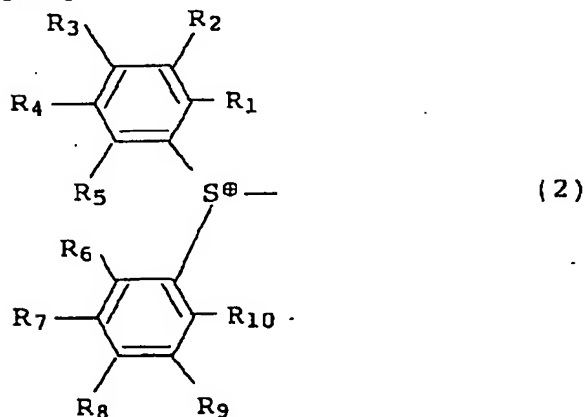


Mはホウ素原子、リン原子、ヒ素原子またはアンチモン



であり(これらの芳香族基は、(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキル基、(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキルオキシカルボニル基、(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイル基、シアノ基、(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキルチオ基、ハロゲン原子から選択される1つ以上の置換基を有していてもよい)、置換基を有していてもよいビスフェニルスルホニオ基が式(2)

## 【化3】



(ここでR<sub>1</sub>~R<sub>10</sub>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アルキル基、炭素数C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>の置換基で置換されてもよいフェニル基、フェノキシ基、フェニルカルボニル基、アルキルチオ基、フェニルチオ基、ベンジルオキシ基、少なくとも一個の水酸基を有するC<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>の脂肪族基、または式-OCH<sub>2</sub>CH(R<sub>11</sub>)-O- (ここでR<sub>11</sub>は水素原子またはアルキル基である。)で表わされる基を含むC<sub>3</sub>~C<sub>25</sub>の脂

## 【化1】

原子、Qはハロゲン原子、mは3~6、Lは0又は1、m+Lは4~6である)で示されるハロゲン化物をそれぞれ表す。)

【請求項2】Arが

## 【化2】

肪族基である。)で示される基であり、aは1~4、bは0または1~3、a+bは1~4、nは1~4、Zは式(3)



(ここでMはホウ素原子、リン原子、ヒ素原子またはアンチモン原子、Qはハロゲン原子、mは3~6、Lは0又は1、m+Lは4~6である)で示されるハロゲン化物を表す。)である請求項1のオニウム塩

【請求項3】Arが

## 【化4】

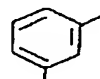


であり、R<sub>1</sub>~R<sub>10</sub>がそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>のアルコキシ基、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>のアルキル基であり、Mはリン原子又はアンチモン原子である請求項2のオニウム塩

【請求項4】R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の少なくとも1つがハロゲン原子、他は水素原子であり、R<sub>6</sub>~R<sub>10</sub>の少なくとも1つがハロゲン原子、他は水素原子である請求項3のオニウム塩

【請求項5】Arが

## 【化5】

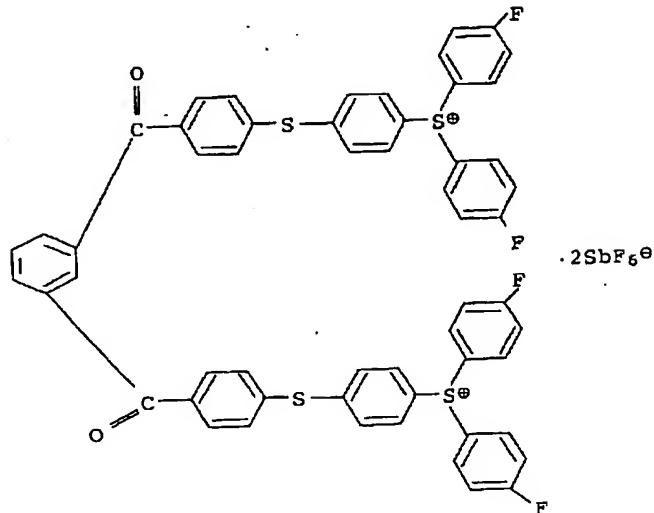


であり、R<sub>3</sub>及びR<sub>8</sub>がハロゲン原子であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>~R<sub>7</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>は水素原子であり、aは2、bは0、nは2であり、Mはリン原子またはアンチモン原子であり、mは6、Lは0である請求項2のオニ

ウム塩

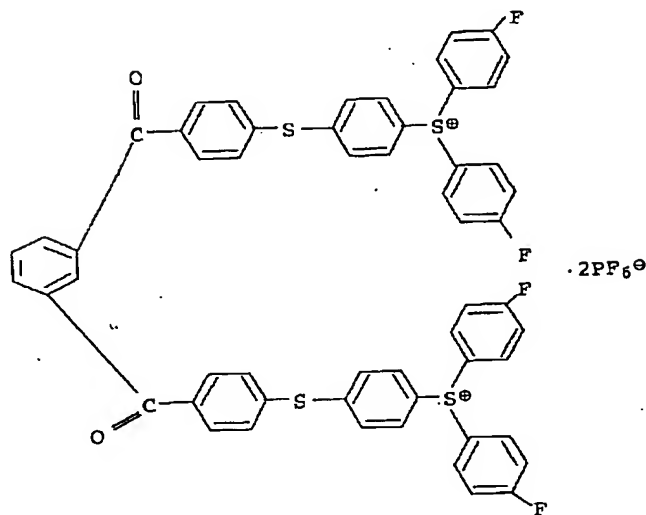
【請求項 6】ハロゲン原子がフッ素原子である請求項 5 のオニウム塩

【請求項 7】式  
【化 6】



で表わされるオニウム塩  
【請求項 8】式

【化 7】



で表わされるオニウム塩

【請求項 9】請求項 1～8 のオニウム塩を有効成分とする光重合開始剤

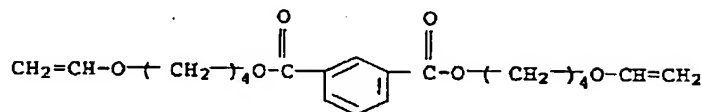
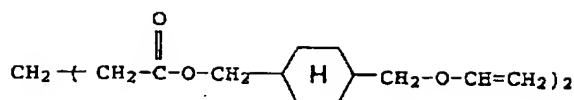
【請求項 10】カチオン重合性物質と請求項 1～8 のオニウム塩を含有するエネルギー線硬化性組成物

【請求項 11】カチオン重合性物質がエポキシ系化合物、ビニルエーテル系化合物又は環状エーテル系化合物である請求項 10 の組成物

【請求項 12】エポキシ系化合物が脂環式エポキシ樹脂である請求項 11 の組成物

【請求項 13】ビニルエーテル系化合物がトリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメチロールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、

【化 8】



又はウレタンポリビニルエーテルである請求項 11 の組成物

【請求項 14】オニウム塩が請求項 7 又は 8 のオニウム塩である請求項 10 の組成物

【請求項 15】エネルギー線が紫外線である請求項 10 の組成物

【請求項 16】カチオン重合性物質 100 重量部に対し、オニウム塩を 0.01~20 重量部含有する請求項 10 の組成物

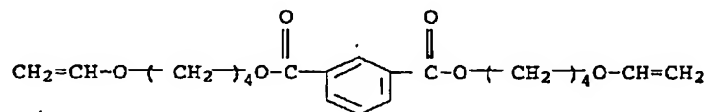
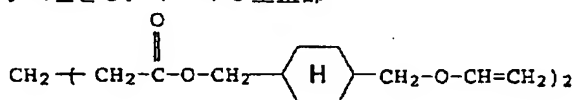
【請求項 17】脂環式エポキシ樹脂 100 重量部に対し、請求項 7 又は 8 のオニウム塩を 0.1~10 重量部

含有する紫外線硬化性組成物

【請求項 18】ビニルエーテル系化合物 100 重量部に対し、請求項 7 又は 8 のオニウム塩を 0.1~10 重量部含有する紫外線硬化性組成物

【請求項 19】ビニルエーテル系化合物がトリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキササン-1, 4-ジメチロールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、

【化 9】



又はウレタンポリビニルエーテルである請求項 19 の組成物

【請求項 20】請求項 10~19 の組成物の硬化物

【請求項 21】請求項 10~19 の組成物にエネルギー線を照射することを特徴とする該組成物の硬化方法

【請求項 22】エネルギー線が紫外線である請求項 21 の硬化方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な、特定の構造を有するオニウム塩、これを有効成分とする光重合開始剤、これを含有するエネルギー線の照射により硬化が可能なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】光重合性組成物は印刷インキ、塗料、コーティング、液状レジストインキ等の分野において、省エネルギー、省スペース、無公害性等の要請から盛んに研究され、実用化が検討されてきた。しかしこれらの研究の大部分は二重結合のラジカル重合反応に基づくものであった。カチオン重合性物質、例えばエポキシ樹脂は、物性的には優れた材料であるが光重合をさせることは困難で、今までアクリル変性することにより二重結合

を導入した材料が主に使用されている。光によりエポキシ樹脂を硬化する方法として、例えば米国特許第 3794576 号には感光性芳香族ジアソニウム塩を光重合開始剤として使用する方法が提案されている。しかしながら芳香族ジアソニウム塩は、光分解により窒素ガスを放出し、そのためにエポキシ樹脂の膜厚が 15 μm 以上になると塗膜が発泡し、厚塗りの用途には適さない。更に、又、エポキシ樹脂との混合物は光が存在しない時でも、徐々に硬化が進行する等、保存安定性に問題があり、一液性の組成物とはなりえない。

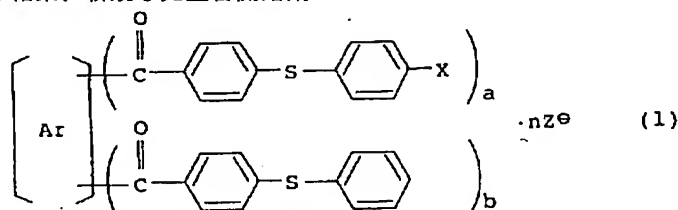
【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のジアソニウム塩系光重合開始剤の欠点を克服すべく、種々検討がなされ、厚塗り性及び保存安定性の改良された技術として芳香族スルホニウム塩系や芳香族ヨードニウム塩系開始剤及びそれらを含有する硬化性樹脂組成物が特公昭 52-14278 号公報、特公昭 52-14277 号公報、特開昭 54-53181 号公報、特公昭 59-19581 号公報等に開示されている。しかしながら、これらの芳香族オニウム塩を含有する組成物はジアソニウム塩に比較し硬化性が乏しいという欠点を有し、又芳香族スルホニウム塩の場合は、硬化物の臭気が問題となっていた。かかる欠点を克服すべく、特開昭 56-55420 号

公報等に、特定の基を有する芳香族スルホニウム塩が提案されている。しかし、上記の欠点は、いくらか解消されるものの十分ではない。又、光重合性組成物の使用される分野が拡大するにつれて、市場の要求に対応するために、新規な光重合開始剤、それを含有する組成物の提供は重要である。

【0004】

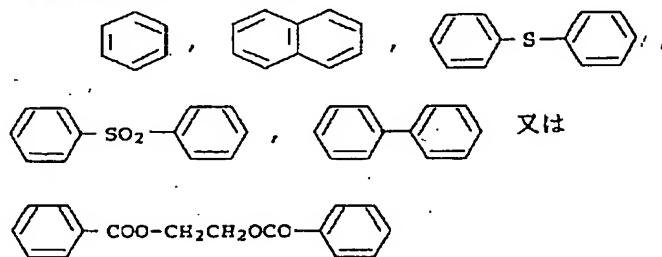
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、新規な光重合開始剤



【0006】(式中Arは1~4個の芳香族基、Xは置換基を有していてもよいビスフェニルスルホニオ基、aは1~4、bは0または1~3、a+bは1~4、nは1~4、Zは式(3)



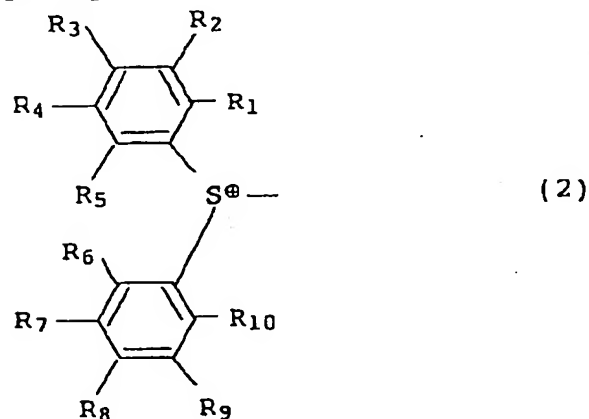
Mはホウ素原子、リン原子、ヒ素原子またはアンチモン



【0008】であり(これらの芳香族基は、(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキル基、(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキルオキシカルボニル基、(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイル基、シアノ基、(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキルチオ基、ハロゲン原子から選択される1つ以上の置換基を有していてもよい。)、置換基を有していてもよいビスフェニルスルホニオ基が式(2)

【0009】

【化12】



を開発し、これを用いた組成物は、保存安定性、相容性、(特に各種ビニルエーテルと本発明の光重合開始剤との相容性)、硬化性に優れ、その硬化物の臭気が少ないエネルギー線硬化性組成物を提供することに成功した。すなわち、本発明は、(1)下記式(1)で示されるオニウム塩、

【0005】

【化10】

原子、Qはハロゲン原子、mは3~6、Lは0又は1、m+Lは4~6である)で示されるハロゲン化物をそれぞれ表す。)(2)Arが

【0007】

【化11】

【0010】(ここでR<sub>1</sub>~R<sub>10</sub>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、C<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>のアルキル基、炭素数C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>の置換基で置換されていてもよいフェニル基、フェノキシ基、フェニルカルボニル基、アルキルチオ基、フェニルチオ基、ベンジルオキシ基、少なくとも1個の水酸基を有するC<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>の脂肪族基、または式、-OCH<sub>2</sub>CH(R<sub>11</sub>)O-(ここでR<sub>11</sub>は水素原子またはアルキル基である。)で表わされる基を含むC<sub>3</sub>~C<sub>25</sub>の脂肪族基である。)で示される基でありaは1~4、bは0または1~3、a+bは1~4、nは1~4、Zは式(3)



(ここでMはホウ素原子、リン原子、ヒ素原子またはアンチモン原子、Qはハロゲン原子、mは3~6、Lは0又は1、m+Lは4~6である)で示されるハロゲン化物を表す。)である上記(1)のオニウム塩、(3)Arが

【0011】

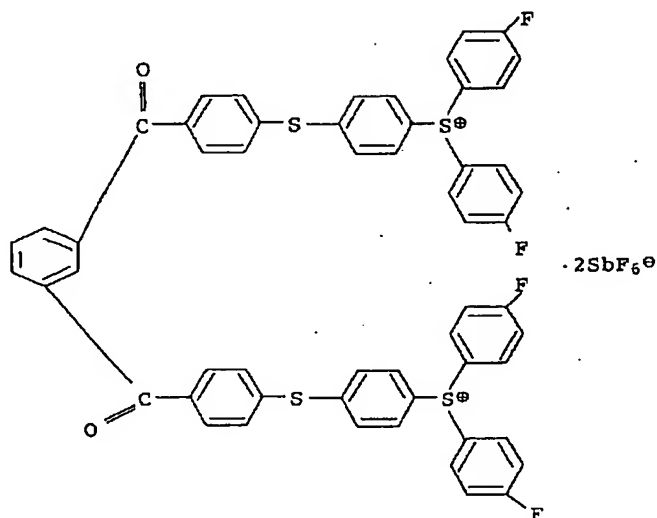
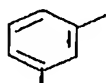
【化13】



【0012】であり、 $R_1 \sim R_{10}$ がそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_5$ のアルキル基であり、Mはリン原子又はアンチモン原子である上記(2)のオニウム塩、(4)  $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つがハロゲン原子、他は水素原子であり、 $R_6 \sim R_{10}$ の少なくとも1つがハロゲン原子、他は水素原子である上記(3)のオニウム塩、(5) Arが

【0013】

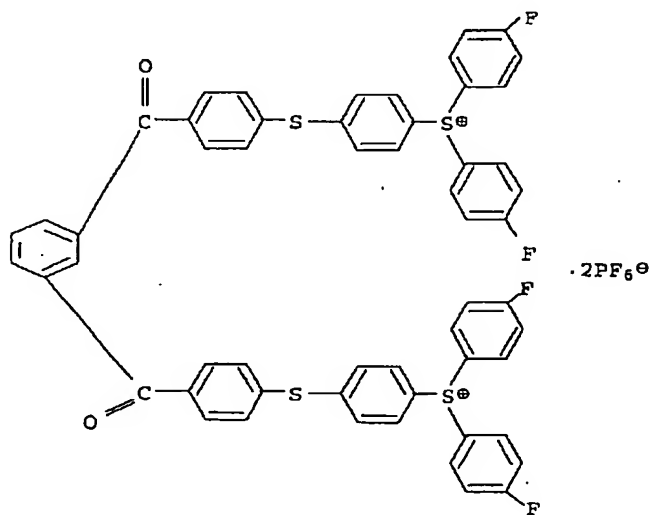
【化14】



【0016】で表わされるオニウム塩、(8)式

【0017】

【化16】



【0018】で表わされるオニウム塩、(9) 上記(1)～(8)のオニウム塩を有効成分とする光重合開始剤、(10) カチオン重合性物質と上記(1)～(8)のオニウム塩を含有するエネルギー線硬化性組成物、(11) カチオン重合性物質がエポキシ系化合物、ビニルエーテル系化合物又は環状エーテル系化合物であ

【0014】であり、 $R_3$  及び  $R_8$  がハロゲン原子であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_7$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ は水素原子であり、aは2、bは0、nは2であり、Mはリン原子またはアンチモン原子でありmは6、Lは0である上記(2)のオニウム塩、(6) ハロゲン原子がフッ素原子である上記(5)のオニウム塩、(7)式

【0015】

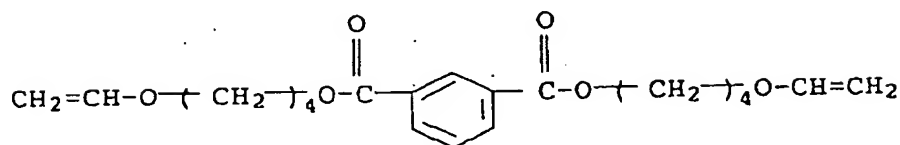
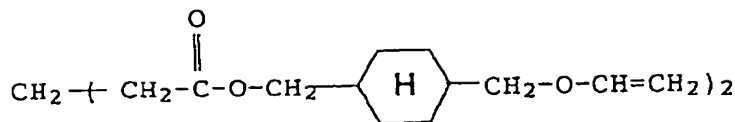
【化15】

る上記(10)の組成物、(12) エポキシ系化合物が脂環式エポキシ樹脂である上記(11)の組成物、(13) ビニルエーテル系化合物がトリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサノール、4-ジメチロールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテ

ル、

【化 17】

【0019】

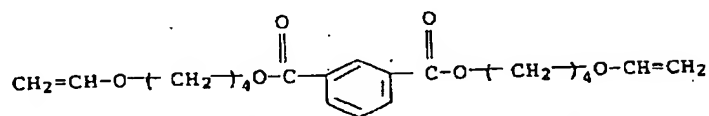
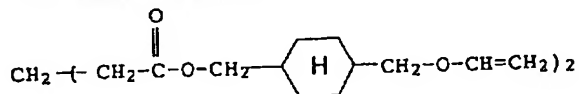


【0020】又はウレタンポリビニルエーテルである上記(11)の組成物、(14)オニウム塩が上記(7)又は(8)のオニウム塩である上記(10)の組成物、(15)エネルギー線が紫外線である上記(10)の組成物、(16)カチオン重合性物質100重量部に対し、オニウム塩を0.01~20重量部含有する上記(10)の組成物、(17)脂環式エポキシ樹脂100重量部に対し、上記(7)又は(8)のオニウム塩を0.1~10重量部含有する紫外線硬化性組成物、(1

8)ビニルエーテル系化合物100重量部に対し、上記(7)又は(8)のオニウム塩を0.1~10重量部含有する紫外線硬化性組成物、(19)ビニルエーテル系化合物がトリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメチロールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、

【0021】

【化 18】



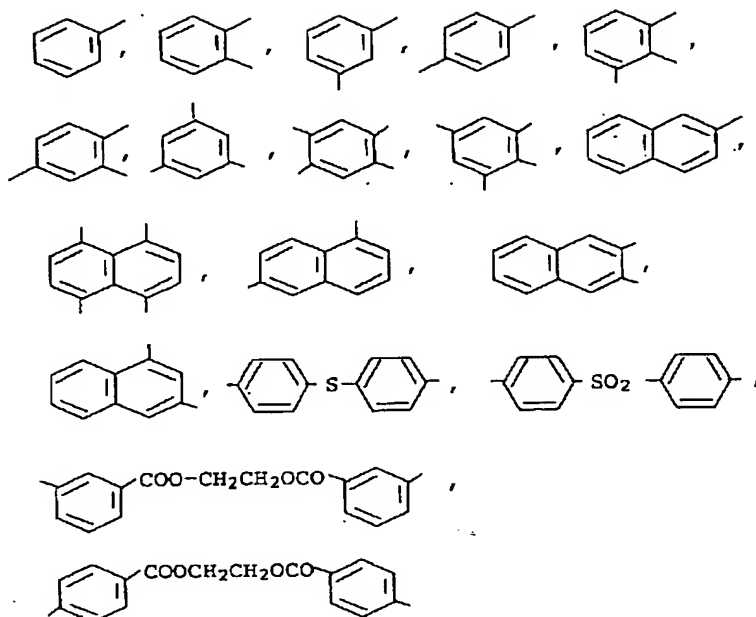
【0022】又はウレタンポリビニルエーテルである上記(18)の組成物、(20)上記(10)~(19)の組成物の硬化物、(21)上記(10)~(19)の組成物にエネルギー線を照射することを特徴とする該組成物の硬化方法、(22)エネルギー線が紫外線である

上記(21)の硬化方法、に関する。一般式(1)においてArの1~4個の芳香族基としては、例えば

【0023】

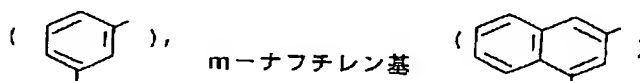
【化 19】





【0024】等、があげられるが、*m*-フェニレン基  
【0025】

【化20】



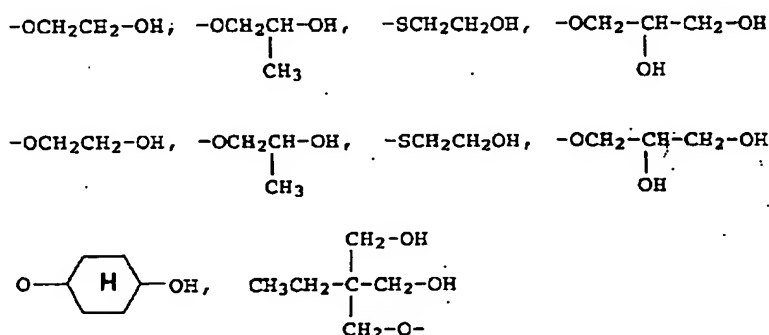
【0026】等、結合位置がメタ位（1、3位）の関係にある2価の基が好ましい。なお、1～4価の芳香族基はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、( $C_1 \sim C_4$ )アルキルカルボニルオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、( $C_1 \sim C_4$ )アルコキシ基、ベンゾイル基、フェニル基、フェニルチオ基、( $C_1 \sim C_4$ )アルキルチオ基、シアノ基等の置換基を1種以上有していてもよい。

【0027】Xの、置換基を有していてもよいビスフェニルスルホニオ基としては、例えば上記式（2）で表される基があげられる。式（2）の置換基 $R_1 \sim R_{10}$ において、ハロゲン原子としては例えばF、Cl、Br、I等があげられるが、Fが好ましい。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブ

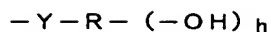
トキシ基、ペントキシ基等の $C_1 \sim C_{25}$ のアルコキシ基、好ましくは $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基があげられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の $C_1 \sim C_{25}$ のアルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_5$ のアルキル基があげられる。 $C_6 \sim C_{18}$ の置換基で置換されてもよいフェニル基における置換基としては、例えばノニル基で例示される $C_6 \sim C_{18}$ のアルキル基が好ましく、又、その置換位置は*p*-一位が好ましい。アルキルチオ基としては、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基等の $C_1 \sim C_5$ のアルキルチオ基があげられる。少なくとも1個の水酸基を有する $C_1 \sim C_{25}$ の脂肪酸基としては、例えば

【0028】

【化21】



【0029】、 $-O-CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$  等の下記式

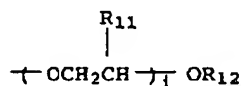


(ここでYはO又はS、Rはメチル基、エチル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>のアルキル基を有していてもよい、メチレン、ジメチレン、トリメチレン、テトラメチレン等のC<sub>1</sub>～C<sub>25</sub>のポリメチレン又はC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のシクロアルキレン、hは1～3を示す。)で表される基があげられる。

式  $-OCH_2CH(R_{11})O-$  で表される基を含むC<sub>3</sub>～C<sub>25</sub>の脂肪族基としては例えば  $-(OCH_2CH_2)_2-OH$ 、 $-(OCH_2CH_2)_3-OH$ 、 $-(OCH_2CH_2)_2-OCH_3$  等の下記式

【0030】

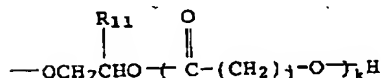
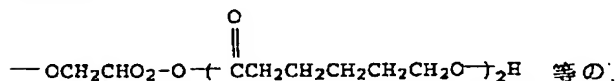
【化22】



【0031】(ここでR<sub>12</sub>は水素原子又はアルキル基、iは2～12、好ましくは2～5を示し、R<sub>11</sub>は前記と同じ)で表される基、

【0032】

【化23】



【0033】(ここでjは1～10の整数、kは1又は2、R<sub>11</sub>は前記と同じ)で表される基があげられる。なお、R<sub>11</sub>としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>のアルキル

基があげられる。これらの基のうち、好ましいものとしては①ハロゲン原子、②アルキル基、③アルコキシ基、④少なくとも1個の水酸基を有するC<sub>1</sub>～C<sub>25</sub>の脂肪族基、⑤式  $-OCH_2CH(R_{11})O-$  で表される基を含むC<sub>3</sub>～C<sub>25</sub>の脂肪族基があげられる。

【0034】上記式(2)のR<sub>1</sub>～R<sub>10</sub>の置換基の組み合わせとしては(a)R<sub>1</sub>～R<sub>10</sub>のすべてが水素原子、

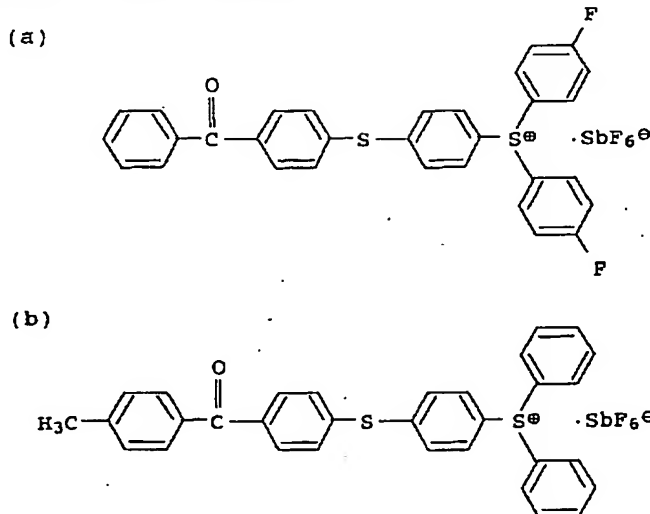
(b)R<sub>1</sub>～R<sub>10</sub>のうち9～6個が水素原子であり、1～4個が水素原子以外の基である。(b)のうち、好ましくは(c)R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>のうち3～4個が水素原子であり、1～2個が水素原子以外の基、R<sub>6</sub>～R<sub>10</sub>のうち3～5個が水素原子であり、0～2個が水素原子以外の基である。(c)をさらに詳細に述べると(d)R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>のうちいずれか1つが、好ましくはR<sub>1</sub>又はR<sub>3</sub>が上記水素原子以外の基であり、他は水素原子、

(e)R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>のうちいずれか1つ又は2つ及びR<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>のうちいずれか1つ又は2つが上記①～③の基であり他は水素原子である。(e)においてより好ましい態様は、R<sub>3</sub>、R<sub>8</sub>が上記①～③の基、好ましくはハロゲン原子であり、他は水素原子である。

【0035】上記一般式(1)において、aは好ましくは1～2、bは好ましくは0、nは好ましくは1～2である。上記一般式(1)の式(3)において好ましいMとしてはリン原子、アンチモン原子があげられ、好ましいハロゲン原子としてフッ素原子があげられる。mは5～6、LはOが好ましい。好ましい具体例としては、例えばPF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>があげられる。上記式(1)で表される本発明のオニウム塩としては、例えば次のスルホニウム塩化合物があげられる。

【0036】

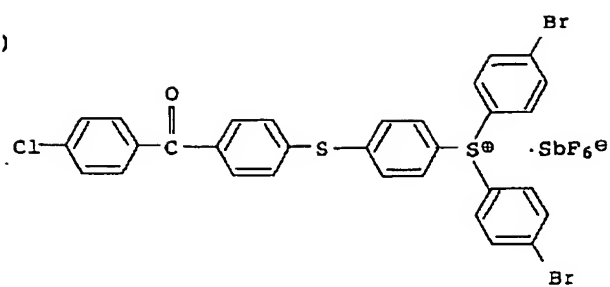
【化24】



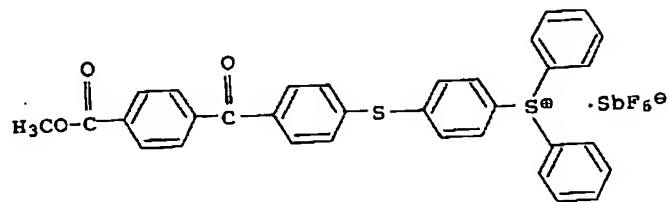
【0037】

【化25】

(c)



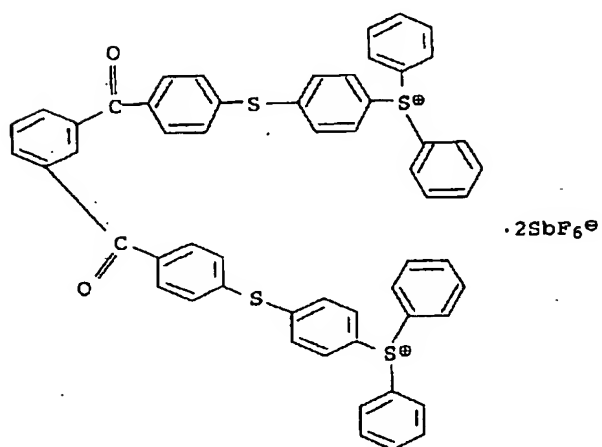
(d)



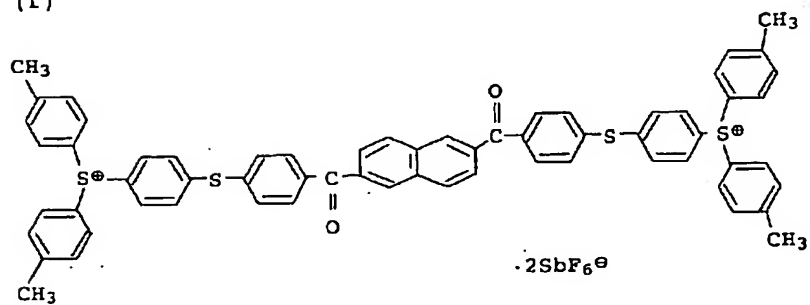
【0038】

【化26】

(e)



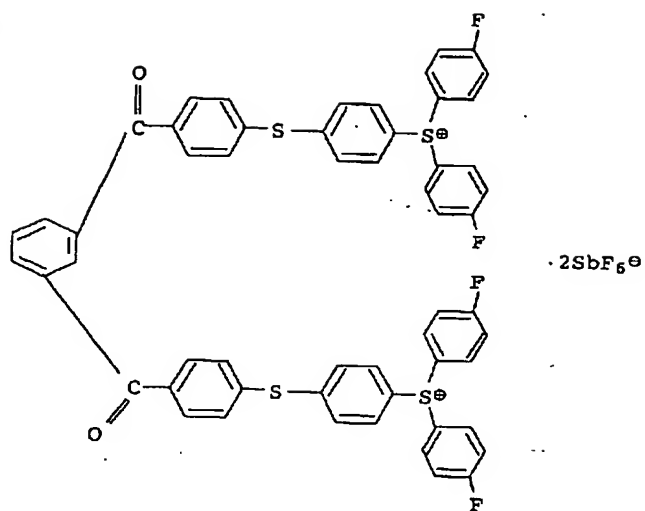
(f)



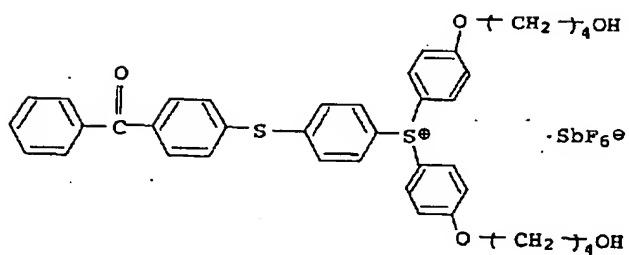
【0039】

【化27】

(g)



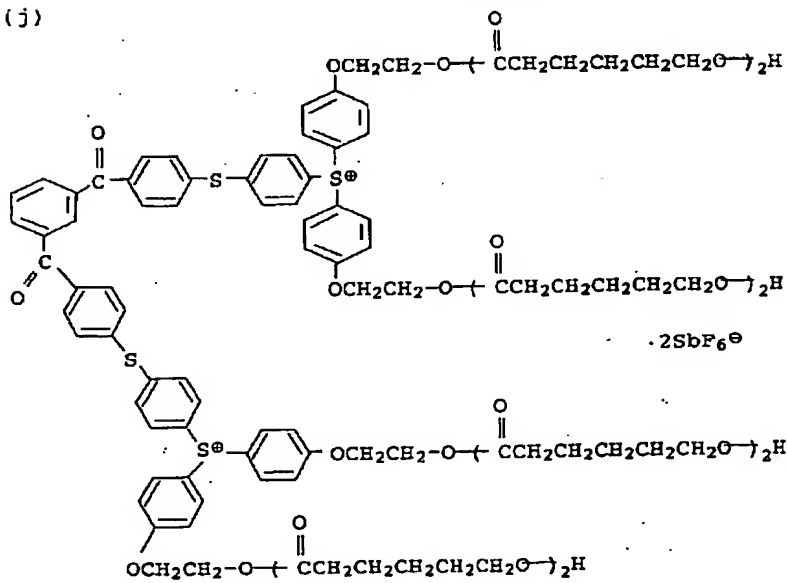
(h)



【0040】

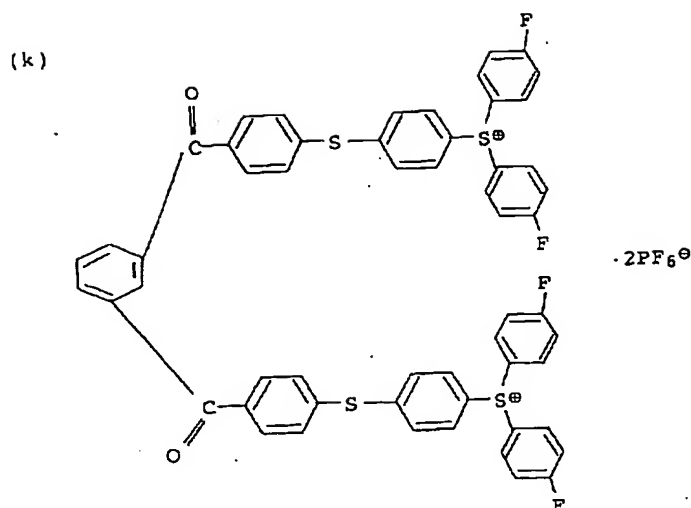
【化 28】

(j)



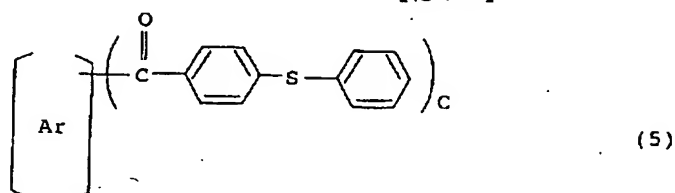
【0041】

【化 29】



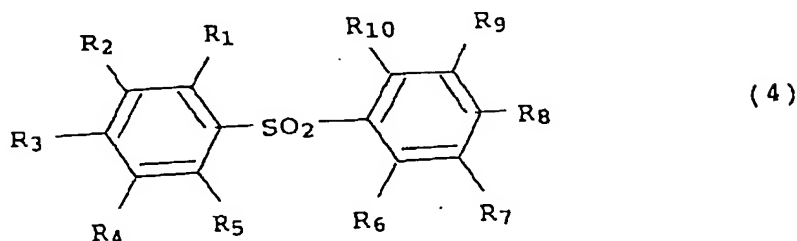
【0042】本発明のオニウム塩は、(1) 出発原料として式(5)

【0043】  
【化30】



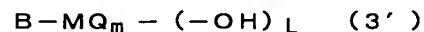
【0044】(式中Ar、cは前記と同じ意味を表す。)で表されるジフェニルスルフィド系化合物と、式(4)

【0045】  
【化31】



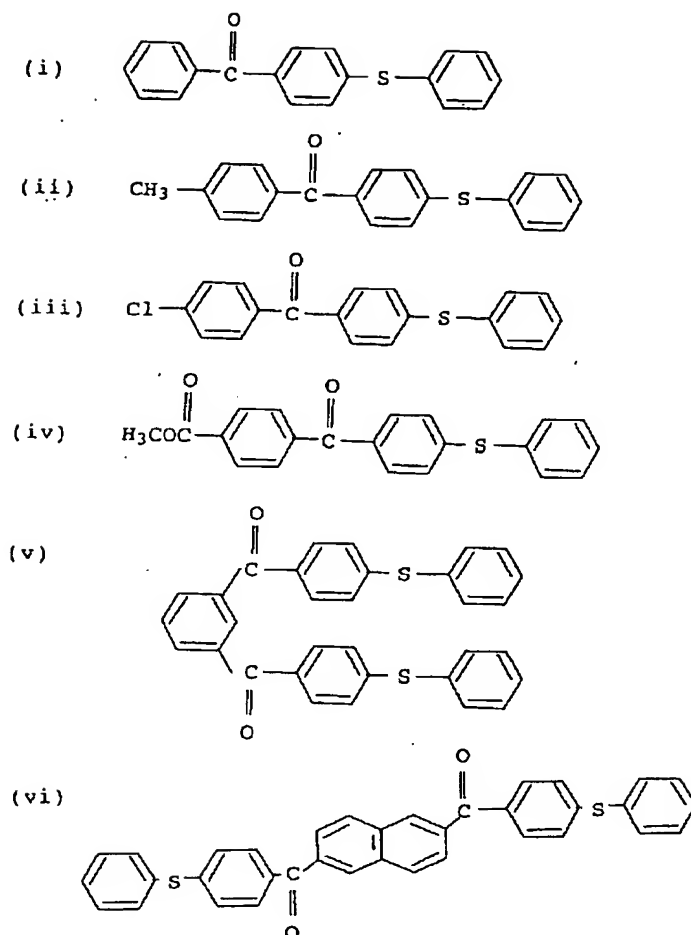
【0046】(式中R<sub>1</sub>～R<sub>10</sub>は前記と同じ意味を表す。)で表される置換又は非置換ジフェニルスルホキシド化合物を公知のスルホニウム塩の生成反応を利用する方法(以下(1)法という)、(2)相当する置換及び非置換のスルホニウム塩をあらかじめ合成し、その後、置換基を変換、導入する方法(以下(2)法という)のいずれかにより合成することができる。先ず(1)法を具体的に説明すると、式(5)で表されるジフェニルスルフィド系化合物と、式(4)で表される置換又は非置換ジフェニルスルホキシド化合物を、前者の末端スルフィド基1当量に対し、好ましくは0.25～1.2モ

ル、さらに好ましくは1.0～1.1モルの範囲で、公知の方法、例えば脱水剤(例えば、五酸化リン、濃硫酸、無水酢酸等)中で、常温～150℃で縮合反応を行い、次いでこれら反応液を式(3')



(ここでBはアルカリ金属、M、Q、m、Lは前記と同じ意味を表す。)で表される化合物の水溶液に滴下すればよい。式(5)で表される化合物としては、例えば次の化合物があげられる。

【0047】  
【化32】



【0048】式(4)で表される化合物としては、例えば、ジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、2, 2'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4, 2'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジブロムジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホキシド、2, 2'-ジクロロジフェニルスルホキシド、2, 2', 4, 4'-テトラクロロジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジエチルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホキシド、4-メチルチオジフェニルスルホキシド、4-フェニルチオジフェニルスルホキシド、4-フェニルカルボニルジフェニルスルホキシド、4-ベンジルオキシジフェニルスルホキシド、2-ニトロジフェニルスルホキシド、4-フェニルジフェニルスルホキシド、4-(p-ノニルフェニル)ジフェニルスルホキシド、4-フェニルオキシジフェニルスルホキシド等があげられる。

【0049】上記式(3')においてAとしては例えばNa、K等のアルカリ金属があげられる。式(3')で表される化合物としては、例えば、NaSbF<sub>6</sub>、NaPF<sub>6</sub>、NaAsF<sub>6</sub>、NaBF<sub>4</sub>、NaSbF<sub>5</sub>O

H、KSbF<sub>6</sub>、KPF<sub>6</sub>、KAsF<sub>6</sub>、KSbF<sub>5</sub>O H等があげられる。

【0050】上記式(5)で表される化合物は芳香族カルボン酸化合物とジフェニルスルフィドを反応させることにより得ることができる。反応溶媒としてアルキルスルホン酸(例えば、メタンスルホン酸等)に無水リン酸を溶解させたものを用いるのが好ましく、反応温度は、常温~130℃が好ましい。反応時間は0.5~15時間が好ましい。前記芳香族カルボン酸化合物とジフェニルスルフィドの使用割合は、芳香族カルボン酸化合物中のカルボン酸1当量に対して、ジフェニルスルフィドを約1モル比で反応させるのが好ましい。

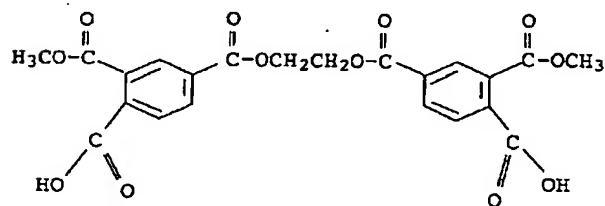
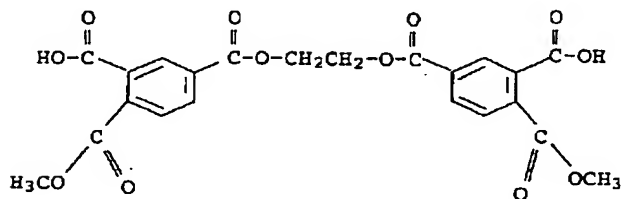
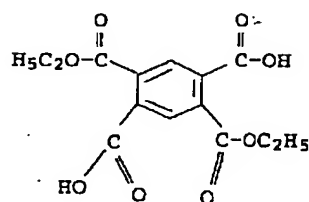
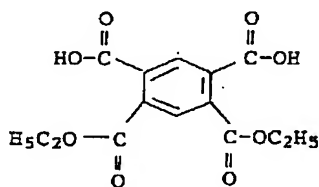
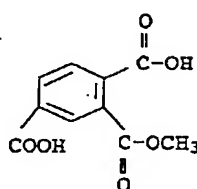
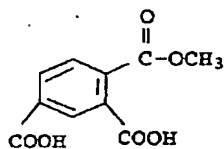
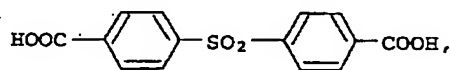
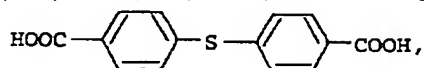
【0051】芳香族カルボン酸化合物としては、例えば安息香酸、o-メチル安息香酸、m-メチル安息香酸、p-メチル安息香酸、3, 5-ジメチル安息香酸、p-エチル安息香酸、p-ブチル安息香酸、o-メチルカルボニルオキシ安息香酸、p-メチルカルボニル安息香酸、o-クロル安息香酸、m-クロル安息香酸、p-クロル安息香酸、2, 4-ジクロル安息香酸、o-フルオロ安息香酸、m-フルオロ安息香酸、2, 4-ジフルオロ安息香酸、p-メトキシ安息香酸、o-ベンゾイル安息香酸、p-フェニル安息香酸、ナフタリン-2-カルボン酸、p-フェニルチオ安息香酸、

o-シアノ安息香酸、p-シアノ安息香酸、p-メチルチオ安息香酸、等の芳香族モノカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ナフタリン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン

酸、ナフタリン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタリン-2, 3-ジカルボン酸、

【0052】

【化33】

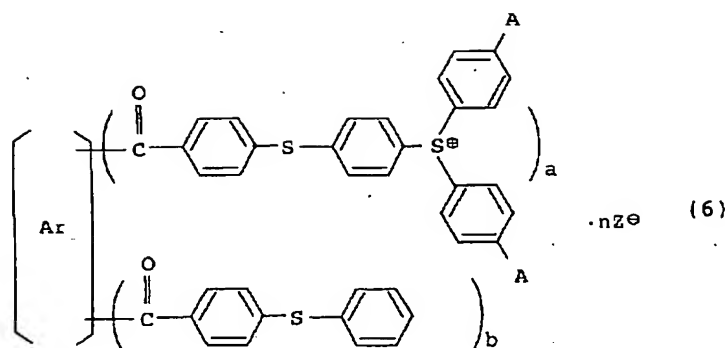


【0053】等の芳香族モノ又はポリカルボン酸類があげられる。次に(2)法を具体的に説明する。(2)法は上記一般式(1)において、式(2)における $R_1 \sim R_{10}$ の少なくとも1つが、アルコキシ基、少なくとも1個の水酸基を有する $C_1 \sim C_{25}$ の脂肪族基又は、式  $-O-CH_2(R_{11})CH-O-$  で表される基を含む $C_3$

$\sim C_{25}$ の脂肪族基である化合物の製造に適している。この方法は(1)法で合成したスルホニウム塩、例えば式(6)

【0054】

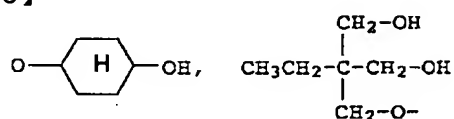
【化34】



【0055】(式中Aはハロゲン原子、Ar、a、b、n、Zは前記と同じ意味を表す。)で示される化合物等のハライド化合物とアルコール類を、公知の方法、例えば塩基性化合物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)の存在下、室温～150℃で反応させればよい。アルコール類としては例えば、メタノール、エタノール、カルビトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,4-ブタンジオール、シクロヘキサジオール、モノヒドロキシエチルチオール等があげられる。この(2)法により、前記ハライド化合物のハライド部が、例えば $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ 、 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、

【0056】

【化35】



【0057】、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 等の置換基に変換されたオニウム塩を得ることができる。又、(2)法によって得られた置換基が水酸基を有する置換基に変換された化合物をさらにその水酸基にラクトン類(例えば、 $\epsilon$ -カプロラクトン等)や、酸類(例えば、酢酸、無水酢酸等)を公知の方法で反応させたオニウム塩も本発明に含まれる。

【0058】次に本発明のエネルギー線硬化性組成物について説明する。この組成物に用いられるカチオン重合性物質としては、例えばエポキシ系化合物、スチレン、ビニルエーテル等のカチオン重合性ビニルエーテル系化合物、更には環状エーテル系化合物(好ましくはスピロオルソエステル、ビシクロオルソエステル、スピロオルソカーボナートのようなスピロ環状エーテル系化合物)が挙げられる。エポキシ系化合物としては、従来、公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、更にはエポキシド単量体、エピサルファイ

ド単量体類が挙げられる。

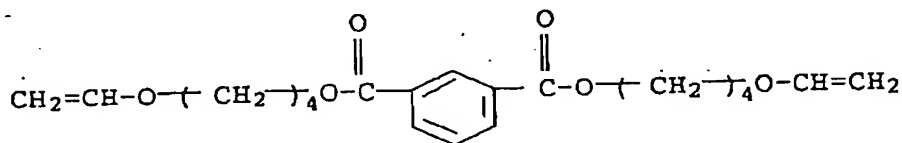
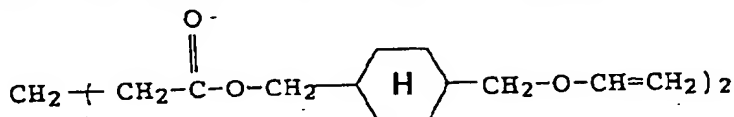
【0059】ここで、芳香族エポキシ樹脂を例示すれば、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルであって、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール化合物またはビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド(例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等)付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル類、ノボラック型エポキシ樹脂類(例えば、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂等)、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0060】また、脂環式エポキシ樹脂として、具体的な例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサノン-メタジオキサン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、EHPE-3150(ダイセル化学工業(株)製、脂環式エポキシ樹脂、軟化点71℃)等が挙げられる。

【0061】更に脂肪族エポキシ樹脂の例としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテルがあり、その代表例としては、1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイド(例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等)を付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテルが挙げられる。更にエポキシド



単量体類の例としては、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル等が挙げられる。カチオン重合性ビニルエーテル系化合物としては、例えば、トリエチレン



【0063】及びウレタンポリビニルエーテル（例えば、ALLIED-SIGNAL社製、VECTOMER 2010）等が挙げられる。これらカチオン重合性物質は、単独又は2種以上の混合物として使用される。

【0064】本発明の硬化性組成物は、100重量部のカチオン重合性物質に対して0.01~20重量部、より好ましくは0.1~10重量部の前記の式（1）で示されるオニウム塩を有効成分とする光重合開始剤を必須の成分とするが、具体的な使用割合は、カチオン重合性物質の性質やエネルギー線の種類、照射量、所望の硬化時間、温度、湿度、塗膜厚などさまざまな要因を考慮することによって決定される。カチオン重合性物質への光重合開始剤の溶解を容易にするため、あらかじめ光重合開始剤を溶剤類（例えば、プロピレンカーボネート、カルビトール、カルビトールアセテート、γブチロラクトン等）に溶解し使用することができる。本発明の硬化性組成物は、カチオン重合性物質及び光重合開始剤を混合、溶解あるいは混練等の方法により、混合することにより調製することができる。

【0065】本発明の硬化性組成物は、紫外線等のエネルギー線を照射することにより0.1秒~数分後に指触乾燥状態あるいは溶媒不溶性の状態に硬化することができる。適当なエネルギー線としては、光重合開始剤の分解を誘発するエネルギーを有する限りいかなるものでもよいが、好ましくは高、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、殺菌灯、レーザー光などから得られる2000オングストローム~7000オングストロームの波長を有する電磁波エネルギー線や電子線、X線、放射線等の電磁波エネルギー線（高エネルギー線）を使用するが、紫外線が好ましい。エネルギー線への曝露は、エネルギー線の強度によるが、通常は0.1秒~10秒程度で十分である。しかし比較的厚い塗装物についてはそれ以上の時間をかけるのが好ましい。エネルギー線照射後0.1秒~数分後には、ほとんどの組成物はカチオン重合により

リコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサノール、4-ジメチロールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、

【0062】

【化36】

指触乾燥するが、カチオン重合反応を促進するために、場合によっては加熱することも好ましい。

【0066】本発明の組成物には、さらにカチオン重合を損わない範囲で希釈のための溶剤や、改質のための非反応性の樹脂や（メタ）アクリル酸エステル化合物（例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステルポリ（メタ）アクリレート等のオリゴマーや、2-ヒドロキシ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等のモノマー等）を配合することができる。（メタ）アクリル酸エステル化合物を使用する場合には、光ラジカル重合開始剤（例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アセトフェノンジメチルケタール、ベンゾイルメチルエーテル等）も併用するのが好ましい。また例えば、電気特性を改良する目的などのため有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弾性をもたせるなどの目的でポリオールその他の可とう性プレポリマーを混合することができる。

【0067】本発明の組成物は、主に物品の表面に、例えば1μm~200μm、好ましくは3μm~50μmの厚さで塗布されるもので、通常透明な液状として使用されるが、用途によっては不活性な顔料、染料、充填剤、静電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、増感剤、促進剤、光安定剤等を混合して用いられる。本発明の組成物は金属、木材、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品等に使用することができる。さらに本発明の具体的な用途としては、塗料、コーティング剤、インキ、レジスト、液状レジスト、インキ、接着剤、成形材料、注型材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め剤等

が挙げられる。

#### 【0068】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお合成例及び実施例中の部は重量部である。

【0069】(式(5))で表されるジフェニルスルフィド系化合物の合成例)

合成例1 (式(i))の化合物の合成)

メタンスルホン酸161、7部、五酸化リン16、2部を完全に溶解し、これにジフェニルスルフィド18、6部及び安息香酸12、2部を仕込み、80℃で1時間反応を行い、液体クロマトグラフィーにて反応が終了していることを確認し、この反応混合物を水酸化カリウム水溶液1000部(水800部に水酸化カリウム200部を溶解させたもの。)に滴下し、沈殿物をろ別、乾燥し、次いでこれをエタノール400部に加熱(60℃)溶解し、5℃まで冷却後、析出物をろ別、乾燥し、白色の固体(i)を20、3部得た。生成物の融点は69~70℃であった。

【0070】合成例2 (式(ii))の化合物の合成)  
メタンスルホン酸180、3部、五酸化リン18、3部を完全に溶解し、これにジフェニルスルフィド18、6部及びp-メチル安息香酸13、6部を仕込み80℃で1時間反応を行ない液体クロマトグラフィーにて反応が終了していることを確認し、この反応混合物を合成例1と同様に処理を行ない白色の固体(ii)を20、2部得た。生成物の融点は117~118℃であった。

【0071】合成例3 (式(iii))の化合物の合成)

メタンスルホン酸208、2部、五酸化リン20、8部を完全に溶解し、これにジフェニルスルフィド18、6部及びp-クロロ安息香酸15、7部を仕込み80℃で1時間反応を行い液体クロマトグラフィーにて反応が終了していることを確認し、この反応混合物を合成例1と同様に処理を行い白色の固体(iii)を21、6部得た。生成物の融点は134~135℃であった。

【0072】合成例4 (式(iv))の化合物の合成)  
メタンスルホン酸238、6部、五酸化リン23、9部を完全に溶解し、これにジフェニルスルフィド18、6部及びp-メチルオキシカルボニル安息香酸18、0部

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	56.72	56.71
水素	3.24	3.22
イオウ	9.79	9.77
リン	4.75	4.72
フッ素	23.17	23.15

【0077】実施例2 (化合物(b))の合成)  
合成例2で得た化合物(4-(p-メチルベンゾイル)-ジフェニルスルフィド)30、4部、ジフェニルスルホキシド20、2部、濃硫酸179、8部を仕込み、室温で24時間反応を行ない、次いでこの反応混合物を攪

を仕込み、80℃で1時間反応を行い液体クロマトグラフィーにて反応が終了していることを確認し、この反応混合物を合成例1と同様に処理を行い白色の固体(iv)を21、6部得た。生成物の融点は145~148℃であった。

【0073】合成例5 (式(v))の化合物の合成)  
メタンスルホン酸220、1部、五酸化リン22、0部を完全に溶解し、これにジフェニルスルフィド37、2部及びイソフタル酸16、6部を仕込み、80℃で6時間反応を行い、液体クロマトグラフィーにて反応が終了していることを確認し、この反応混合物を合成例1と同様に処理を行い白色の固体(v)を35、2部得た。生成物の融点は147~152℃であった。

【0074】合成例6 (式(vi))の化合物の合成)  
メタンスルホン酸286、4部、五酸化リン28、6部を完全に溶解し、これにジフェニルスルフィド、37、2部、ナフタリン-2、6-ジカルボン酸21、6部を仕込み、80℃で6時間反応を行い液体クロマトグラフィーにて反応が終了していることを確認し、この反応混合物を合成例1と同様に処理を行い白色の固体(vi)を37、0部得た。生成物の融点は195~200℃であった。

【0075】(式(1))で示されるオニウム塩の合成実施例)

実施例1 (化合物(a))の合成)

合成例1で得た化合物(4-ベンゾイル-ジフェニルスルフィド)29、0部、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド23、9部、五酸化リン39、8部及び溶媒としてメタンスルホン酸398部を仕込み、80℃に加熱し、攪拌しながら3時間反応を行い、次いで、この反応混合物を攪拌しながら、5℃のNaPF<sub>6</sub>の水溶液280、0部(水263、2部にNaPF<sub>6</sub>16、8部を溶解したもの。)に少しずつ滴下し、析出した白色の固体をろ過、乾燥し、次いでイソプロパノール650部に加熱(70℃)溶解し、0℃まで冷却し、次いでろ別、乾燥後、白色の固体(化合物(a))を46、0部得た。生成物の融点は131~139℃であり、元素分析の結果は計算値にほぼ一致した。

【0076】

拌しながら、5℃のNaSbF<sub>6</sub>の水溶液431、1部(水405、3部にNaSbF<sub>6</sub>を25、8部を溶解したもの。)に少しずつ滴下し、析出した白色の固体をろ過、乾燥し、次いでイソプロパノール650部に加熱(70℃)溶解し、0℃まで冷却し、ろ別、乾燥後、白

色の固体（化合物（b））を50.8部得た。生成物の融点は110～118℃であり、元素分析の結果は、計

算値にほぼ一致した。

【0078】

元素	実測値（重量%）	計算値（重量%）
炭素	52.98	52.99
水素	3.48	3.47
イオウ	8.85	8.84
アンチモン	16.80	16.78
フッ素	15.73	15.71

【0079】実施例3（化合物（c）の合成）  
合成例3で得た化合物（4-（p-クロロベンゾイル）-ジフェニルスルフィド）32.5部、4,4'-ジブロム・ジフェニルスルホキシド36部、濃硫酸240.6部を仕込み、室温で24時間反応を行い、次いでこの反応混合物を攪拌しながら、5℃のNaSbF<sub>6</sub>の水溶液431.1部（水405.3部にNaSbF<sub>6</sub>を2

5.8部を溶解したもの。）に少しずつ滴下し、析出した白色の固体をろ過、乾燥し、次いでイソプロパノール650部に加熱（70℃）溶解し、0℃まで冷却し、ろ別、乾燥後、白色の固体（化合物（c））を63.3部得た。生成物の融点は125～129℃であり、元素分析の結果は、計算値にほぼ一致した。

【0080】

元素	実測値（重量%）	計算値（重量%）
炭素	41.22	41.21
水素	2.24	2.23
イオウ	7.10	7.10
塩素	3.93	3.92
臭素	17.72	17.69
アンチモン	13.49	13.47
フッ素	12.65	12.62

【0081】実施例4（化合物（d）の合成）  
合成例4で得た化合物34.8部、ジフェニルスルホキシド20.2部、濃硫酸173.1部を仕込み、室温で24時間反応を行い、次いでこの反応混合物を攪拌しながら、0℃のNaSbF<sub>6</sub>の水溶液431.1部（水405.3部にNaSbF<sub>6</sub>を26.8部を溶解したも

の。）に少しずつ滴下し、析出した白色の固体をろ過、乾燥し、次いでイソプロパノール650部に加熱（70℃）溶解し、0℃まで冷却し、ろ別、乾燥後、白色のワックス状の生成物（化合物（d））を53.9部得た。元素分析の結果は、計算値にほぼ一致した。

【0082】

元素	実測値（重量%）	計算値（重量%）
炭素	51.54	51.52
水素	3.30	3.28
イオウ	8.35	8.33
アンチモン	15.83	15.82
フッ素	14.84	14.82

【0083】実施例5（化合物（e）の合成）  
合成例5で得た化合物50.3部、ジフェニルスルホキシド40.4部、濃硫酸208.1部を仕込み、室温で24時間反応を行い、次いでこの反応混合物を攪拌しながら、室温のNaSbF<sub>6</sub>水溶液862.3部（水810.6部にNaSbF<sub>6</sub>を51.7部を溶解したもの。）に少しずつ滴下し、析出した白色の固体をろ過、

乾燥し、次いでイソプロパノール650部に加熱（70℃）溶解し、0℃まで冷却し、ろ別、乾燥後、白色の固体（化合物（e））を94.1部得た。生成物の融点は152～162℃であり、元素分析の結果は、計算値にほぼ一致した。

【0084】

元素	実測値（重量%）	計算値（重量%）
炭素	50.05	50.03
水素	3.02	3.00
イオウ	9.57	9.54
アンチモン	18.11	18.10
フッ素	16.99	16.96

【0085】実施例6（化合物（f）の合成）  
合成例6で得た化合物55.3部、4,4'-ジメチル

ジフェニルスルホキシド46.1部、濃硫酸233.4部を仕込み、室温で24時間反応を行い、次いでこの反

応混合物を攪拌しながら、室温の  $\text{NaSbF}_6$  の水溶液 862.3 部（水 810.6 部に  $\text{NaSbF}_6$  を 51.7 部を溶解したもの。）に少しずつ滴下し、析出した白色の固体をろ過、乾燥し、次いでイソプロパノール 650 部で加熱（70℃）溶解し、0℃まで冷却し、ろ別、

元素	実測値（重量%）	計算値（重量%）
炭素	52.23	52.20
水素	3.55	3.53
イオウ	8.98	8.97
アンチモン	17.09	17.06
フッ素	15.99	15.98

【0087】実施例 7 （化合物（g）の合成）  
合成例 5 で得た化合物 50.3 部、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド 47.6 部、濃硫酸 225.4 部を仕込み、室温で 24 時間反応を行い、次いでこの反応混合物を攪拌しながら、室温の  $\text{NaSbF}_6$  水溶液 862.3 部水 810.6 部に  $\text{NaSbF}_6$  を 51.7 部を溶解したもの。）に少しずつ滴下し、析出した白色

元素	実測値（重量%）	計算値（重量%）
炭素	47.51	47.48
水素	2.58	2.56
イオウ	9.07	9.05
アンチモン	17.20	17.18
フッ素	21.49	21.46

【0089】実施例 8 （化合物（h）の合成）  
実施例 1 で得た化合物 32.8 部、水酸化ナトリウム 4.0 部、1, 4-ブタンジオール 100 部を仕込み、室温で 24 時間反応し、その後、水中に注ぎ込み、油状

元素	実測値（重量%）	計算値（重量%）
炭素	52.80	52.78
水素	4.45	4.43
イオウ	7.23	7.22
アンチモン	13.70	13.71
フッ素	12.85	12.84

【0091】実施例 9 （化合物（j）の合成）  
実施例 7 で得た化合物 70.8 部、水酸化ナトリウム 4.0 部、エチレングリコール 200 部を仕込み、室温で 24 時間反応し、その後、水中に注ぎ込み析出した白色の固体をろ過し、乾燥し常温で固体の生成物を得た。次いで上記の生成物 78.2 部、ε-カプロラクトン 4

元素	実測値（重量%）	計算値（重量%）
炭素	53.86	53.84
水素	5.48	5.49
イオウ	5.15	5.13
アンチモン	9.76	9.75
フッ素	9.13	9.13

【0093】実施例 10 （化合物（k）の合成）  
合成例 5 で得た化合物 50.3 部、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド 47.6 部、濃硫酸 225.4 部を仕込み、室温で 24 時間反応を行い、次いでこの

乾燥後、白色の固体（化合物（f））を 96.5 部得た。生成物の融点は 201~205℃であり、元素分析の結果は、計算値にほぼ一致した。

【0086】

の固体をろ過し、乾燥し、次いでイソプロパノール 650 部に加熱し（70℃）溶解し、0℃まで冷却し、ろ過し、乾燥し、白色の固体（化合物（g））を 94.1 部得た。生成物の融点は 163~172℃であり、元素分析の結果は計算値とほぼ一致した。

【0088】

物を分液し、乾燥して淡黄色液状の生成物（化合物（h））を 41.8 部得た。元素分析の結果は計算値にほぼ一致した。

【0090】

8.5 部、塩化第一スズ 0.04 部を仕込み、120℃で 15 時間反応し、ε-カプロラクトンが反応混合物中、1%以下であることを確認し反応を終了し、液状の生成物（化合物（j））を 126.7 部得た。元素分析の結果は計算値にほぼ一致した。

【0092】

反応混合物を攪拌しながら、室温の  $\text{NaPF}_6$  水溶液 559.8 部（水 526.6 部に  $\text{NaPF}_6$  を 33.6 部を溶解したもの。）に少しずつ滴下し、析出した白色の固体をろ過し、乾燥し、次いでイソプロパノール 650

部に加熱し（70℃）溶解し、0℃まで冷却し、ろ過し、乾燥し、白色の固体（化合物（k））を104.9部得た。生成物の融点は154～163℃であり、元素

元素	実測値（重量%）	計算値（重量%）
炭素	54.48	54.46
水素	2.97	2.94
イオウ	10.35	10.38
リン	5.01	5.02
フッ素	24.59	24.61

#### 【0095】（組成物の実施例）

実施例11～30、比較例1～6

表1及び2に示す配合組成（数値は重量部である。）に従ってエネルギー線硬化性組成物を配合し、混合溶解した。これを、アルミテストパネル上に5μに塗布し高圧水銀灯（80W/cm）で8cmの距離から紫外線を照射し、硬化させた。調製された組成物の透明性、保存安定性、指触乾燥性、硬化塗膜の光沢、臭気について試験した。それらの結果を表1及び2に示す。（試験方法）

【0096】透明性：組成物の透明性を目視判定した。

○・・・完全に透明である

△・・・わずかににごりあり

×・・・白ダクしている

××・・・すぐに分離する

保存安定性：組成物を40℃で3ヶ月間保存し、安定性を調査した。

○・・・全く変化していない

分析の結果は計算値とほぼ一致した。

#### 【0094】

△・・・やや増粘している

×・・・ゲル化している

指触乾燥性：指触乾燥するまでの照射量（mJ/cm<sup>2</sup>）を測定した。

光沢：指触乾燥するまで紫外線を照射した後、硬化塗膜の表面を目視判定した。

○・・・光沢が良好である

△・・・ややくもりがある

×・・・全く光沢がない

臭気：塗布面に1000mJ/cm<sup>2</sup>照射した後、硬化塗膜の表面の臭気を観察した。

○・・・全く臭気がない

△・・・わずかに臭気がある

×・・・臭気がある

××・・・臭気が強い

#### 【0097】

【表1】

【0098】

表1

		実 施 例										比較例		
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	1	2	3
実施例1で得た光重合開始剤		1.5												
実施例2で得た光重合開始剤			1.5											
実施例3で得た光重合開始剤				1.5										
実施例4で得た光重合開始剤					1.5									
実施例5で得た光重合開始剤						1.5								
実施例6で得た光重合開始剤							1.5							
実施例7で得た光重合開始剤								1.5						
実施例8で得た光重合開始剤									1.5					
実施例9で得た光重合開始剤										1.5				
実施例10で得た光重合開始剤											1.5			
化合物 1 *1												1.5		
化合物 2 *2													1.5	
化合物 3 *3														1.5

セロキサイド2021*4	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	1.5
EHPE-3150*5	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	80

透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
指数乾燥性 (mJ/cm <sup>2</sup> )	69	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	75
光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
臭気	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

- 注 \*1 化合物1: トリフェニルスルホンニウムヘキサフルオロホスフェート  
 \*2 化合物2: ジフェニル-4-チオフェニルキジフェニルスルホンニウムヘキサフルオロホスフェート  
 \*3 化合物3: 4, 4'-ビス (ビス (p-2-ヒドロキシエトキシフェニル) スルホニオ) フェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート  
 \*4 セロキサイド2021: ダイセル化学工業 (株) 製、脂環式エポキシ樹脂  
 \*5 EHPE-3150: ダイセル化学工業 (株) 製、脂環式エポキシ樹脂

【例2】

表2  
実施例 比較例

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	4	5	6
実施例1で得た光重合開始剤	1.0												
実施例2で得た光重合開始剤		1.0											
実施例3で得た光重合開始剤			1.0										
実施例4で得た光重合開始剤				1.0									
実施例5で得た光重合開始剤					1.0								
実施例6で得た光重合開始剤						1.0							
実施例7で得た光重合開始剤							1.0						
実施例8で得た光重合開始剤								1.0					
実施例9で得た光重合開始剤									1.0				
実施例10で得た光重合開始剤										1.0			
化合物 1												1.0	1.0
化合物 3												1.0	1.0
VEctomer 2010 *6			25	25	25	25	25	25		25		25	25
VEctomer 4020 *7	60	60	25	25	25	25	25	25	60	25	60	25	25
トリエチレングリセ-ルジエ-ルエ-テル			10	10	10	10	10	10		10		10	10
透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	××	×	○
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
指触乾硬性 (mJ/cm <sup>2</sup> )	23	12	12	12	12	12	12	12	12	23	*8	23	34
光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	×	○
臭気	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	△

注 \*6 VEctomer 2010: 芳香族ウレタンビニルエーテル (ALLIED-SIGNAL社製)  
 \*7 VEctomer 4020: 下記の構造式を有する脂肪族エステルビニルエーテル (ALLIED-SIGNAL社製)



\*8 組成物は相容性が悪く、混合後すぐに分離してしまい1000mJ/cm<sup>2</sup>以上の紫外線を照射しても硬化しない。

【0099】表1及び2の結果から明らかなように、本発明の光重合開始剤を含有した組成物は、相容性に優れ、透明で硬化性に優れ、硬化塗膜の光沢が良好であり、硬化塗膜の臭気も小さい。

【0100】

【発明の効果】本発明の光重合開始剤を含有したエネルギー線硬化性組成物は、相容性に優れ、透明で硬化性に優れ、硬化塗膜の光沢が良好で、硬化塗膜の臭気も小さく、又、金属との密着性の良好な、優れた物性の硬化物をあたえる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C09D 5/00

識別記号

PNW

庁内整理番号

F I

技術表示箇所